

Műanyag- és Gumiipari Évkönyv 2012:

Új PVC reciklálási lehetőség enyhe termooxidatív kezeléssel

A poli(vinil-klorid) (PVC) neve mindenki számára ismerősen cseng, ugyanakkor vegyes érzelmeket vált ki. Egyfelől a világon a harmadik legnagyobb mennyiségben előállított polimer. Számtalan terméket gyártanak belőle, mint például csöveket, padlókat, ablak- és ajtóprofilokat, szigetelő fóliákat, műszerfalakat, továbbá fontos csomagolóipari és műbőripari alapanyag [1]. Ennek oka gazdaságos előállítása mellett az, hogy különböző adalékanyagok hozzáadásával a PVC tulajdonságai igen széles körben változtathatók, valamint alapanyagai közül a tömegének 56,8%-át kitevő klór a nátrium-hidroxid gyártás társtermékeként rendkívül olcsó és igen nagy mennyiségben áll rendelkezésre.

Másfelől a PVC hulladékok kezelése jelentős problémát okoz. A poli(vinil-klorid) világtermelése ugyanis folyamatosan növekszik, így ezzel párhuzamosan egyre nagyobb mennyiségű hulladék kezelése is megoldásra vár. Mivel jelenleg a műanyag hulladékokra vonatkozó rutin eljárás az égetés vagy a személtlerakóba helyezés, kétségtelen, hogy napjaink polimer kémiai kutatásainak egyik fő kihívása megfelelő polimer újrahasznosítási eljárások kidolgozása [2-5]. A PVC a földben nem bomlik le, égetése során pedig klórtartalmú vegyületek, főként hidrogén-klorid szabadul fel, ami korrodálhatja a berendezéseket, valamint mérgező illékony anyagok is képződhetnek. További probléma, hogy a PVC tömegének csak kis része szénhidrogén, vagyis égetésével jóval kevesebb energia nyerhető, mint más polimerek, például poliolefinek égetésével. Ezért napjainkban előtérbe kerültek az olyan kutatások, amelyek egyrészt a PVC bomlásának, azaz a degradációjának alaposabb megértését, másrészt újfajta, a környezetet kevésbé terhelő hulladékkezelési eljárások kidolgozását célozzák meg.

A *mechanikai újrahasznosítás* fő problémája, hogy a PVC más polimerekkel és polimer hulladékokkal történő elegyítése igen korlátozott, mivel nem elegyedik az iparban használatos legtöbb makromolekulával. Ezen kívül a halogéntartalmú polimer hulladékok mennyiségének minimalizálására törekednek a berendezések megóvása érdekében.

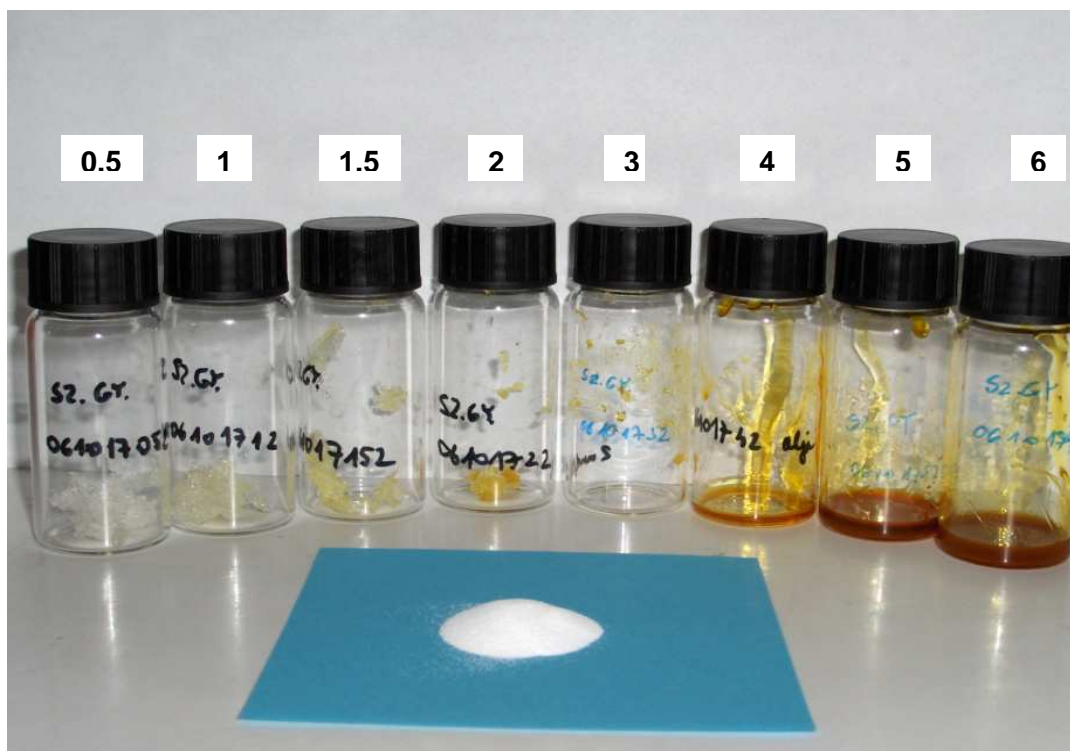
Kémiai újrahasznosítás során kisebb molekulatömegű anyagokat lehet

előállítani hulladék PVC-ből kémiai kezeléssel [4,5]. Sok tanulmány főként a potenciálisan hasznos termékeket eredményező pirolízis általi termikus lebontásra fókuszál [6-9] annak ellenére, hogy a pirolízis magas hőmérsékletet, azaz jelentős energiát, speciális körülményeket és drága katalizátorokat kíván, amelyek regenerálása nem egyszerű. A termékelegy tisztítása és elválasztása is energia-, munka- és időigényes folyamat. Meg kell azonban azt is jegyezni, hogy a klórozott termékek elkerüléséhez a PVC dehidroklórozódása elengedhetetlen a pirolízis előtt [10-12].

Tovább súlyosbítja ezt a problémakört, hogy a PVC gyenge termikus stabilitással rendelkezik. Már a feldolgozás hőmérsékletén (180-230°C) degradálódni kezd, ami HCl-lehasadást, és ezzel egyidejűleg konjugált kettős kötésekben álló szekvenciák (poliének) képződését jelenti. Ennek következtében tulajdonságromlás történik. Tekintettel arra, hogy a PVC feldolgozása során nemcsak hőhatásnak van kitéve, hanem oxigén is jelen van, mivel a feldolgozás az esetek igen nagy többségében levegőn történik, alapvető fontosságúnak tűnik a PVC termooxidatív degradációjának részletes vizsgálata. Gyakorlati jelentősége ellenére azonban csak elvétve található tanulmány ebben a témakörben. Termooxidatív körülmények között a PVC láncban a HCl-lehasadás következtében keletkező kettőskötések oxidálódnak, gyökökre bomlanak és megtámadhatják a polimer lánc ép részeit, vagyis növelik a degradáció sebességét.

Napjainkra felismerték, hogy a PVC receptúrák, és különösen a PVC hulladékok termikus viselkedése egy komplex folyamat, hiszen minden egyes adalékanyag befolyásolja a degradációt. Emiatt több egyidejűleg lejátszódó reakcióval is számolnunk kell. Így a kutatók olyan komplex rendszerek vizsgálatára fordítanak újabban nagy figyelmet, ahol a PVC mellett lágyítót és/vagy stabilizátorokat is találunk [13-15].

Az eddigiek során ismertetett megfontolások alapján megkíséreltük a PVC termooxidatív degradáció alapfolyamatainak vizsgálatát oldatban, mert így az egyedi reakciók jobban tanulmányozhatók, mint szilárd minták esetén. Azt tapasztaltuk, hogy 200 °C hőmérsékleten, oxigénben végezve a degradációt a PVC legnagyobb mennyiségben használt lágyítószerének, a dioktil-ftalátnak híg oldatában rendkívül jelentős láncszakadást történik már fél óra után, 4 óra alatt pedig olaj állagú terméket kaptunk (1. kép).



1. kép: A kiindulási PVC por (elől) és a termooxidatív körülmények között különböző időig degradált PVC (a számok a kezelési időt jelölik órában).

A szerkezetvizsgálatok azt bizonyították, hogy a PVC oxidálódott, valamint ilyen körülmények között a dioktil-ftalát oldószer bomlása is elkezdődött, és részben rákapcsolódott a polimer láncra. Így egy megváltozott szerkezetű, belsőleg lágyított terméket kaptunk. Mivel a PVC termékek különböző mennyiségben tartalmazhatnak lágyítószert, kíváncsiak voltunk, hogy a dioktil-ftalát mennyiségének csökkentése hogyan befolyásolja a bekövetkező folyamatokat. A PVC oxidációs kísérleteket dioktil-ftalát/1,2,4-triklórbenzol (TCB) oldószerkeletben is elvégeztük. Azt tapasztaltuk, hogy 10%-ig csökkenthető a dioktil-ftalát mennyisége a folyamat lassulása nélkül.

Úgy gondoltuk, hogy a polimer láncon bekövetkező előbb ismertett szerkezeti változások elősegíthetik a PVC elegyítését más polimerekkel, polimer hulladékokkal. Ennek vizsgálata céljából megkíséreltük polimer keverék létrehozását politejsavval. Utóbbi egy terjedőben lévő biodegradálódó polimer, ami ugyanakkor meglehetősen törekeny. Ezt a tulajdonságát gondoltuk javítani az általunk előállított termooxidatíven előkezelt, emiatt részben oxidálódott és belsőleg lágyított PVC-vel. Sikeresen elegyítettük a kezelt PVC-t és a politejsavat közös oldószerből történő párologtatással („solvent casting” eljárás). Úgy gondoljuk, hogy ezek a

modellkísérletek optimalizást követően további félüzemi kutatások alapjait teremthetik meg a PVC környezetileg előnyös újrahasznosítása terén.

Összefoglalóan megállapíthatjuk tehát, hogy a PVC feldolgozása közben elkerülhetetlen termooxidatív degradáció alapfolyamatainak kutatása során egy olyan folyamat felismeréséhez jutottunk, amely további fejlesztéssel új irányt szabhat a PVC újrafelhasználása (reciklálása) terén. Ez a PVC enyhe termooxidatív körülmények közötti kezelését jelenti, mely egyrészt a polimer lánc szakadását, másrészt pedig a polimer kémiai szerkezetének kismértékű módosítását okozza. Ez utóbbi olyan PVC-t eredményez, amely alkalmas lehet a PVC újrahasznosítására olyan polimerekkel is elegyítve, amelyekkel egyébként a kezeletlen PVC nem képez jó tulajdonságú blendeket.

Irodalomjegyzék

1. Farkas F. A műanyagok és a környezet, 2000, Akadémiai Kiadó, Budapest, 156-158 o.
2. Scott G., Polymers and the Environment, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1999
3. La Mantia F. P., editor. Recycling of PVC and Plastic Waste, Palermo: ChemTec Publishing, 1996
4. Sadat-Shojai M., Gholam-Reza B., Polym. Degrad. Stab., 2011, 96, 404-415
5. Braun D., Prog. Polym. Sci., 2002, 27, 2171-2195
6. McNeill I. C., Memetea L., Polym. Degrad. Stab., 1994, 43, 9-25
7. Murty M. V. S., Rangarajan P., Grulke E. A., Brattacharyya D., Fuel Proc. Technol., 1996, 49, 75-90
8. Shah N., Rockwell J., Huffman G.P., Energy & Fuel, 1999, 13, 832-838
9. Miskolczi N., Bartha L., Angyal A., Energy & Fuel, 2009, 23, 2743-2749
10. Kameda T., Wachi S., Grause G., Mizoguchi T., Yoshioka T., J. Polym. Res., 2011, 18, 1687-1691
11. Wu, Y. H., Zhou Q., Zhao T., Deng M. L., Zhang J., Wang Y.Z., J. Hazardous Mater., 2009, 163, 1408-1411
12. Kosuda T., Okada T., Nozaka S., Matsuzawa Y., Shimizu T., Hamanaka S., Mishima S., Polym. Degrad. Stab., 2012, 97, 584-591

13. Szarka Gy., Domján A., Szakács T., Iván B., Polym. Degrad. Stab., 2012, 97, 1787-1793.
14. Saido K., Taguchi H., Yada S., Ishihara Y., Kuroki T., Ryu I. J., Chung S. Y., Macromol. Res., 2003, 11, 178-182
15. Jimenez A., Ionnoni A., Torre L., Kenny J. M., J. Thermal Anal.

Szarka Györgyi, Iván Béla, Polimer Kémiai Osztály, Szerves Kémiai Intézet, MTA Természettudományi Kutatóközpont